Aus dem chemischen Institut der Universität Breslau.

Ueber die

Existenz komplexer Ionen in Doppelsalzen

auf Grund von Ueberführungsbestimmungen.

Inaugural-Dissertation,

welche

nebst den beigefügten Thesen

mit Genehmigung der hohen

philosophischen Facultät der Königl. Universität Breslau

zur

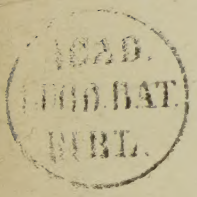
Erlangung der philosophischen Doctorwürde

Sonnabend, den 10. August 1901, Mittags 12 Uhr,

in der Aula Leopoldina

öffentlich verteidigen wird

Emil Rieger



Opponenten:

Herr cand. phil. W. Blümel
Herr Dr. phil. C. Jaross.

Breslau
Buchdruckerei H. Fleischmann
1901

Meinen lieben Eltern.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546309_0179

Vorliegende Arbeit wurde von Januar 1900 bis Ostern 1901 im chemischen Institut der kgl. Universität Breslau ausgeführt.

Es sei mir gestattet, an dieser Stelle meinem hochverehrten Lehrer Herrn

Geheimen Regierungsrat Professor Dr. **A. Ladenburg**

für das mir während meiner Breslauer Studienzeit bewiesene Wohlwollen und Interesse, und meinem hochverehrten Lehrer, Herrn

Professor Dr. **Abegg**

für die Anregung und bereitwillige Unterstützung, die er mir bei der Ausführung der folgenden Arbeit zu teil werden liess, meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

Einleitung.

Im Gegensatze zu der metallischen Leitung ist die Leitung der Elektrizität in einer Salzlösung an die Bewegung von Molekülen gebunden. Der Durchgang der Elektrizität erfolgt so, dass die mit dem positiven Strome wandernden Metalle und metallähnlichen Radikale, sowie der Wasserstoff von der positiven Elektrode nach der negativen wandern und die Säureradikale und das Hydroxyl in entgegengesetzter Richtung. Die Menge der im Elektrolyt sich bewegenden Elektrizität stellt sich als die Summe der positiven und negativen Ladungen dar, welche die Ionen mit sich führen, so dass zum Transport einer Aequivalentladung immer nur je ein Bruchteil eines ganzen Aequivalents von positiven und negativen Ionen gleichzeitig erforderlich sind. An den Eintrittsstellen der Elektrizität werden nun diese elektrisch geladenen Molekeln oder Ionen entladen und zwar scheidet sich sowohl an der Kathode, wie an der Anode pro Einheit der durchgeschickten Elektrizitätsmenge (96540 Coulombs) ein ganzes Grammäquivalent der entsprechenden Ionen ab. Nach der Elektrolyse zeigt sich demgemäss beiderseits eine Abnahme der Konzentration der Lösung. Von der einen Ionenart nämlich, die beim Transport der Elektrizität zur Elektrode wandert, werden weniger zugeführt, als sich abscheiden, während gleichzeitig die andere Ionenart zur entgegengesetzten Elektrode fortgeführt wird. Dies gilt aber nur für den Fall, dass dieselben Ionen, welche den Strom transportieren, auch abgeschieden werden; oft jedoch werden die Ionen des Wassers an Stelle jener entladen, in welchem Falle offenbar die

Konzentration der stromleitenden (aber nicht entladbaren) Ionen um die Elektrode zunimmt.

Durch quantitative Bestimmung der Konzentrationsänderungen berechnete zuerst Hittorf die relativen Beweglichkeiten, mit welchen die Ionen während des Stromdurchganges wandern, da sich herausstellte, dass die Konzentrationsänderungen an beiden Elektroden durchaus nicht gleich waren, wie es durch eine gleiche Wanderungsgeschwindigkeit bedingt worden wäre.

Haben nun den Elektrolyten a Coulombs durchflossen, so ist der Transport der Elektrizität teils von den Kationen, teils von den Anionen übernommen worden. Die an den Elektroden zugewanderten Mengen geben an, wieviel von der gesamten Elektrizitätsmenge jedes Ion befördert hat. Sind z. B. zur Kathode u Grammäquivalente des Kations zugewandert, so muss die nach der Anode geführte Menge der Anionen $v = (a - u)$ Grammäquivalente betragen. Nach Hittorf ist dann die Überführungszahl für das Kation

$$n = \frac{u}{u + v}$$

für das Anion

$$n_1 = 1 - n = \frac{u}{u + v}$$

Die Bestimmung dieser Ueberführungszahl giebt uns, wie schon Hittorf hervorhob, ein Mittel an die Hand, „um über die chemische Konstitution der Körper Licht zu verbreiten [1]).“

Mit ihrer Hilfe ist man häufig in der Lage zu entscheiden, welcher Art die Ionen eines Salzes, besonders komplizierter zusammengesetzte, in einer Lösung sind. Hittorf war es auch, der zuerst die Überführungszahlen benutzte, um die Zusammensetzung einiger von ihm untersuchten Salze aufzuklären. Er fand z. B., dass in einer Lösung von Cyansilber in Cyankalium das Silber zur Anode wandert,

[1]) Ostw. Class, 21, 7.

also in entgegengesetztem Sinne, als es als selbständiges Metallion wandern würde.

Diese Thatsache ist nur zu erklären durch die Annahme, dass in dem Cyansilberkalium das Cyansilber ein Bestandteil des Anions ist. Das Cyansilber befindet sich also in dieser Lösung in einem anderen Zustande, als es in seiner reinen Lösung bestehen würde.

Zu dieser Annahme war man schon vor Hittorf durch das anomale Verhalten solcher Salze, die in Salzlösungen eine bedeutend erhöhte Löslichkeit gegen das reine Lösungsmittel aufweisen, gegen Reagentien gedrängt worden.

In der Lösung des Cyansilbers in Cyankalium geben weder Alkalien noch Chlormetalle Niederschläge. Die Lösung kann demnach nur sehr wenig Silberionen enthalten.

Schwefelwasserstoff dagegen fällt Schwefelsilber aus; es müssen also Silberionen, wenn auch in äusserst geringer Menge vorhanden sein. Das Cyansilber ist demnach nicht vollständig in dem anionischen Bestandteil des Salzes gebunden, sondern zum Teil auch frei und in seine Ionen gespalten in Lösung.

Nach Messungen von Morgan[1]) verläuft die Dissociation von $KAg(CN)_2$ folgendermassen:

$$KAg(CN)_2 = K^+ + Ag(CN)_2^-$$

weiterhin in viel kleinerem Umfange:

$$K^+ + Ag(CN)_2^- = K^+ + AgCN + CN,^-$$

worin AgCN neutral ist und schliesslich in sehr kleinem Umfange

$$AgCN = Ag^+ + CN^-$$

Salze von der Konstitution des Kaliumsilbercyanids nennen wir komplexe Salze. Nach der Auffassung von Abegg und Bodländer[2]) sind „komplexe Verbindungen solche, in denen einer der ionogenen Bestandteile eine Molekularverbindung aus einem einzeln existenzfähigen Ion (Einzelion)

---

[1]) Ztschr. f. phys. Chem. 17, 513 (1895).

[2]) Ztschr. f. anorg. Chem. 20, 453 (1899).

mit einer elektrisch neutralen Molekel (Neutralteil) darstellt.“ Nach dieser Theorie fallen die Unterschiede zwischen Doppelsalzen und Komplexsalzen, die zuerst Ostwald[1]) machte, weg. Die Doppelsalze unterscheiden sich nach der Abegg-Bodländer'schen Ansicht von den Komplexsalzen nur durch den Grad der Komplexbildung. Doppelsalze sind Komplexsalze, die zum grössten Teil in Lösung in die Einzelsalze zerfallen sind. Je nach der Wahl der Reagentien kann ein Salz zu den Doppelsalzen oder zu den Komplexsalzen gezählt werden. Das Cyansilberkalium verhält sich gegen Chlormetalle wie ein Komplexsalz, gegen Schwefelwasserstoff wie ein Doppelsalz.

Der Grad der Komplexbildung ist abhängig von der Schwäche der Ionen. Als Neutralteile fungieren vorzüglich solche Salze, deren Komponenten eine geringe Tendenz haben Ladungen aufzunehmen und daher einen möglichst geringen Grad der Dissociation zu erreichen suchen. Durch Eintritt als Neutralteil in einen Komplex bietet sich ihnen die Gelegenheit, der Dissociation zu entgehen.

Von den Einzelionen neigen die schwächsten am meisten zur Komplexbildung, wenn sie durch ein starkes Ion entgegengesetzter Ladung zur Dissociation gezwungen werden. Die stärkste Komplexbildung wird sich demnach bei den schwächsten Ionenbildnern zeigen. In Salzen mit kräftigeren Ionenbildnern wird ein teilweiser Zerfall des Komplexes eintreten. Z. B. wird im Kaliumkupfersulfat der anionische Komplex $Cu(SO_4)_2$ zum grossen Teil in undissociiertes $CuSO_4$ und SO_4 als Ion zerfallen. $CuSO_4$ spaltet dann weiter die Ionen Cu^{++} und SO_4^{--} ab. Es sind also neben komplexen Ionen auch ziemlich viel freie Cu und SO_4 Ionen in der Lösung, die alle typischen Ionenreaktionen geben.

Bei der Betrachtung der komplexen Salze muss es auffallen, dass es fast nur solche mit komplexen Anionen und nur wenige mit komplexen Kationen giebt. Diese Thatsache hängt damit zusammen, dass nur wenige Anionen eine so grosse Elektroaffinität aufweisen können, wie die starken

[1]) Ztschr. f. phys. Chem. 3, 599 (1889).

Kationen. Durch die letzteren zur Dissociation gezwungen verstärken sich die schwachen Anionen durch Addition eines Neutralteils.

In dem oben erwähnten Kaliumsilbercyanid sind die ionogenen Bestandteile das Kation K^+ und das Anion $Ag(CN)_4^-$. Der Komplex ist entstanden durch Vereinigung des Neutralteils, der undissociierten Molekel AgCN mit dem Einzelion CN. Das schwache Cyanion ist durch das Kaliumion, das eine grosse Ionisierungstendenz besitzt, zur Dissociation gezwungen worden und hat zur Verstärkung seiner Haftintensität das aus zwei schwachen Ionenbildnern bestehende Cyansilber addiert.

Die negative Ladung des vorherigen Einzelions verteilt sich nun auf den ganzen Komplex und somit auch auf den Neutralteil. Durchfliesst ein Strom die Lösung, so ist der Neutralteil gezwungen mit dem Einzelion zusammen in der Richtung des negativen Stromes zu wandern. Die Analyse wird nach der Elektrolyse eine Zunahme der Konzentration an AgCN an der Anode zeigen. Befände sich das Cyansilber als solches d. h. in die Ionen Ag^+ und CN^- gespalten in der Lösung, so müsste beim Stromdurchgange das Kation Ag nach der Kathode und das Anion CN nach der Anode wandern. Die Lösung um die Anode müsste in diesem Falle eine Abnahme der Konzentration an Silber zeigen.

Bei einem so weit vorgeschrittenen Zerfall des Komplexes, wie er z. B. im Kaliumkupfersulfat stattgefunden hat, wandert das Cu teils im Komplex zur Anode, teils als Kation zur Kathode. Hier wird sich eine Zunahme der Konzentration an Cu an der Anode nicht zeigen. Ein Vergleich jedoch mit der Überführungszahl des reinen Kupfersulfats derselben Konzentration muss im Falle einer Komplexbildung im Kaliumkupfersulfat eine kleinere Überführungszahl des Kupfers für das letztere Salz ergeben.

Die Frage nach der Natur der Ionen einer Lösung wird sich demnach durch die Elektrolyse schon qualitativ entscheiden lassen. Nimmt der Metallgehalt an der Anode während der Elektrolyse zu oder verkleinert sich die Über-

führungszahl des Kations des als Neutralteil fungierenden Salzes gegenüber der des freien Salzes, so ist daraus zu schliessen, dass das Metall teilweise als Bestandteil des Neutralteils im Komplex zur Anode gewandert ist.

Eine quantitative Bestimmung der Ueberführungszahl des Komplexes ist im allgemeinen nicht angängig, weil der Grad der Komplexbildung aus den Ueberführungsverhältnissen allein nicht zu ermitteln ist.

In einer Lösung mehrerer Elektrolyte lässt sich an der Hand der Ueberführungszahlen entscheiden, ob die Salze ohne gegenseitige Einwirkung neben einander bestehen oder zu komplexen Verbindungen vereinigt sind.

Eine Abscheidung des Komplexes bei der Elektrolyse findet in der Regel nicht statt, es scheidet sich vielmehr mit sehr wenigen Ausnahmen das Einzelion ab. Die Elektroaffinität des Einzelions ist durch Addition des Neutralteils gestärkt worden, der Komplex muss daher eine höhere Zersetzungsspannung haben als das Einzelion. Es werden nur immer diejenigen Jonen entladen, deren Zersetzungsspannung am geringsten ist, das Produkt der Entladung wird daher fast stets das Einzelion sein.

Wie schon erwähnt, ist der Komplex stets mehr oder weniger in seine Bestandteile zerfallen und der freigewordene Neutralteil in seine Ionen dissociiert. Daraus erklärt sich auch die Thatsache, dass das Metall des Komplexes, obgleich es zur Anode wandert, doch an der Kathode abgeschieden wird. Als Neutralteile zur Verstärkung des Einzelions treten Salze auf, deren Komponenten schwache Ionenbildner sind. Infolge ihrer niedrigen Zersetzungsspannung werden die Kationen, welche der durch Zerfall des Komplexes freigewordene Neutralteil abgespalten hat, bei der Elektrolyse an der Kathode vor den, wenn auch in viel grösserer Zahl vorhandenen Kationen des stärkeren Elektrolyten entladen. Im Kaliumsilbercyanid z. B. tritt an der Kathode keine Kalium- resp. Wasserstoffabscheidung auf, sondern die wenigen Silberionen werden entladen, welche dann durch weiteren Zerfall des Komplexes wieder ersetzt werden. Man ist dadurch in

der Lage aus der Lösung des komplexen Salzes, in der sich in jedem Augenblicke nur wenige Silberionen finden, das Silber quantitativ auszufällen.

Ebenso wie man durch das Ausbleiben von Ionenreaktionen in Lösungen einiger Doppelsalze oder durch die Erhöhung der Löslichkeit einzelner Salze in Lösungen anderer zu der Annahme gezwungen worden ist, dass das eine Salz seinen Charakter als solches aufgegeben hat und in eine Verbindung mit dem einen Bestandteil des andern Salzes getreten ist, gelangte man zu Betrachtungen ähnlicher Art durch Bestimmung von Gefrierpunkt und Leitfähigkeit. In der Regel ergaben sich für die Lösungen der Doppelsalze kleinere Werte für Gefrierpunkt und Leitfähigkeit, als sich aus den Komponenten berechnete. Eine Erklärung für diese Erscheinung bot sich in der Annahme der Bildung von Doppelmolekeln, wodurch die Zahl der freien Ionen in der Lösung verringert wurde. Eine Herabminderung der Leitfähigkeit kann auch durch Verminderung der Wanderungsgeschwindigkeit der komplexen Ionen gegenüber den einfachen eintreten. Denn soweit sich nach den Arbeiten von Ostwald [1]) und Bredig [2]) entscheiden lässt, ist die Wanderungsgeschwindigkeit zusammengesetzter Ionen von dem Atomgewicht und der Anzahl der Atome im elektrisch geladenen Molekül abhängig. Komplexe Ionen müssen daher infolge der grösseren Zahl und Masse ihrer Atome langsamer wandern als die Einzelionen. Nach Bestimmungen Hittorfs [3]) wandert allerdings das komplexe Ferrocyanion schneller als das einfache Cyanion, wie sich aus der grösseren Ueberführungszahl des ersteren gegen das letztere ergiebt. Indessen kann eine Beeinflussung der Wanderungsgeschwindigkeit des Cyanions durch die Anwendung von Membranen erfolgt sein.

Gefrierpunktsbestimmungen von Doppelsalzen, die von Le Blanc und Noyes [4]) angestellt wurden, und Leitfähigkeits-

---

[1]) Ztschr. f. phys. Chem. **2.** 849.
[2]) Ztschr. f. phys. Chem. **13.** 191.
[3]) Ostw. Class. **23.** 35 u. 73.
[4]) Ztschr. f. phys. Chem. **6.** 385.

messungen, welche u. a. Kistiakowsky[1]), Rosenheim[2]), Walden[3]), Klein[4]), E. H. Archibald[5]), Jones[6]), Lindsay[7]), machten, liessen zwar auf eine Verminderung der Gesamtzahl der freien Ionen und Bildung von Doppelmolekeln schliessen, konnten aber die Art der Spaltung und die Natur der Ionen nicht erkennen lassen. Durch Vergleich mit ähnlichen Salzen bekannter Konstitution hatte man Schlüsse auf die Beschaffenheit der Ionen gezogen.

Sicheren Aufschluss über die Ionen des Salzes, ob z. B. der Neutralteil an das Kation oder das Anion gebunden ist, kann man nur auf Grund von Ueberführungsbestimmungen gewinnen. Es sind jedoch nur wenig Ueberführungsbestimmungen von Doppelsalzen gemacht, ausser von Hittorf[8]) liegen Arbeiten von Kistiakowsky[9]), Rosenheim[10]) und Pfanhauser[11]) darüber vor.

Zweck dieser Arbeit war es gleichfalls, die Komplexbildung in einigen Doppelsalzen auf Grund der Ueberführungsverhältnisse allerdings nur qualitativ zu bestimmen.

---

[1]) Ztschr. f. phys. Chem. **6.** 100.
[2]) Ztschr. f. anorg. Chem. **11.** 240.
[3]) Ztschr. f. anorg. Chem. **23.** 373.
[4]) Wied. Ann. 1886. 151.
[5]) Trans. Nov. Scot. Just of Science **9.** 307.
[6]) Am. Chem. Journ. **22.** 5. 1899.
[7]) Am. Chem. Journ. **25.** 62. 1901.
[8]) Ostw. Class. 23.
[9]) Ztschr. f. phys. Ch. **6.** 100.
[10]) Ztschr. f. an. Ch. **11.** 240.
[11]) Ztschr. f. Elektroch. Heft 50 (1901).

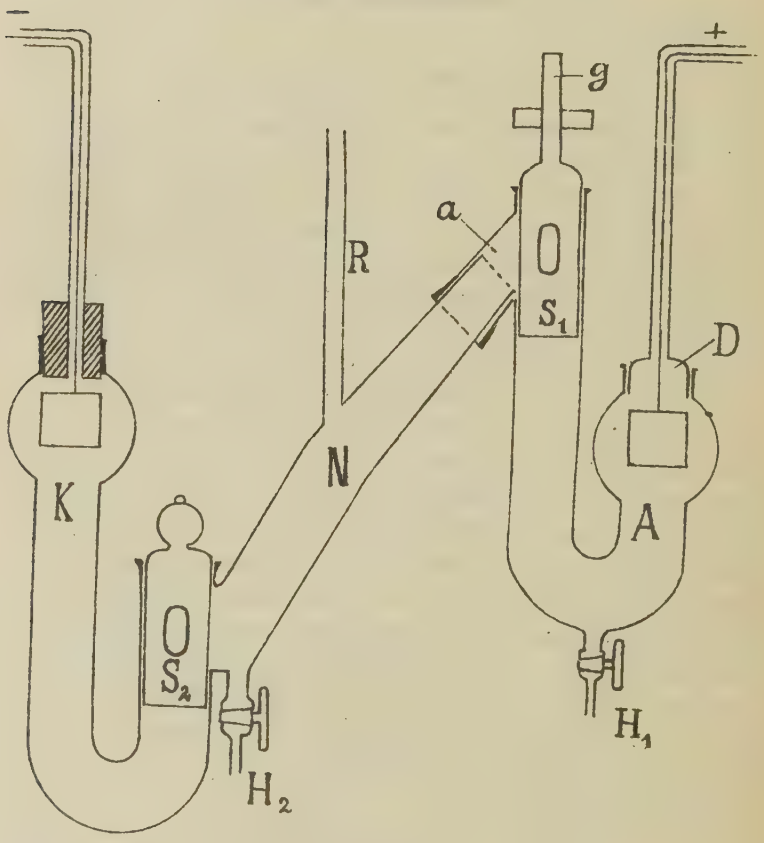
Experimenteller Teil

Versuchsanordnung.

Zur Bestimmung der Ueberführungszahlen konstruierte ich mir einen Apparat folgender Art, der sich für die Untersuchung der Doppelsalze als am bequemsten erwies. Er besteht im wesentlichen aus zwei u förmig gebogenen Glasröhren, die durch ein schief gestelltes Glasrohr mit einander verbunden sind. Die Schenkel der U-Rohre sind ungleich lang und zwar aus folgendem Grunde. Die Flüssigkeit wird während des Stromdurchganges um die Elektroden verändert, so dass nach der Elektrolyse im Ganzen drei verschiedene Lösungen im Apparat vorhanden sind. Die Lösung im mittleren Teil soll, wenn die Elektrolyse nicht zu lange gegangen ist, unverändert geblieben sein. An der Kathode bildet sich im allgemeinen eine specifisch leichtere und an der Anode eine specifisch schwerere Lösung, als die ursprüngliche war. Um nun durch Herabsinken der schwerer gewordenen Flüssigkeit eine Durchmischung der Lösung und ein Hineindringen in den mittleren, den neutralen Teil zu verhüten, wurde die positive Elektrode möglichst tief gestellt. Erreicht wurde dieses, indem der Schenkel des U-Rohres, in welchem sich die Anode befand, möglichst kurz gemacht wurde.

Der Schenkel des zweiten u-förmigen Gefässes in welchem sich die Kathode befand, wurde möglichst lang gemacht und die Elektrode möglichst hoch in dem Schenkel angebracht. Es handelte sich stets um die Untersuchung von Schwer-

metallsalzen, bei denen infolge Metallabscheidung an der Kathode die Dichte der Flüssigkeit erheblich abnimmt. Da die Lösung an der Kathode leichter wird, wäre bei tiefer stehender Elektrode die Gefahr vorhanden, dass die leichtere Flüssigkeit in den zweiten Schenkel gelangt und von dort in den neutralen Teil diffundiert.



Die Länge der Schenkel und die Neigung des mittleren Teils waren so gewählt, dass sich die Elektroden auf gleichem Niveau befanden. In der Fig. stellen A und K die beiden u-förmigen Anoden- und Kathodenkammern und N den mittleren, neutralen Teil dar. Der mittlere Teil war mit dem Kathodenraum K fest verbunden, während er mit dem Anodenraum A durch einen kurzen seitlichen Ansatz an den längeren Schenkel von A (in der Fig. mit a bezeichnet) in Verbindung gebracht werden konnte. N war in a eingeschliffen. Kathodenraum und Anodenraum konnten durch zwei eingeschliffene Hähne S_1 und S_2 von dem mittleren Teil abgesperrt werden. Diese beiden Hähne bestanden aus etwas konisch nach unten zugehenden Glasröhren, die an der Seite ein Loch von etwa 1 cm Durchmesser hatten. S_1 ging nach oben in ein engeres Glasrohr über, an dem seitlich zwei Glasstäbe angeschmolzen waren, um den Schliff leicht drehen zu können. S_2 war oben durch einen seitlich zusammengedrückten Knopf geschlossen, der gleichfalls zur Drehung des Schliffes diente. Der kurze Schenkel der Anodenkammer war durch einen eingeschliffenen Deckel D, der oben in ein Glasrohr ausging, verschlossen. Der Deckel hatte den Zweck die Flüssigkeit, die durch die Entwickelung von Gasblasen in die Höhe gespritzt war, aufzufangen. Durch das auf den Deckel aufgesetzte Glasrohr, wurde die Zuleitung zur Elektrode geführt. Der offene Schenkel des Kathodenraumes wurde durch einen einmalig durchbohrten Kautschukstopfen geschlossen. Ein durch die Bohrung geführtes Glasrohr enthielt die Zuleitung zur Kathode. Der mittlere Teil N stand durch ein oben aufgesetztes Glasrohr R mit der Luft in Verbindung. Der Anodenraum A und der mittlere Teil hatten beide an der tiefsten Stelle einen Hahn H_1 und H_2.

Um ein leichtes Drehen der Schliffe und Hähne zu ermöglichen, wurden dieselben mit Vaseline eingefettet. Der Durchmesser der Rohre des Apparates war 1—$1^1/_2$ cm. Die Elektroden befanden sich in einem Abstande von ungefähr 40 cm von einander.

Sollte ein Versuch vorgenommen werden, so wurden zunächst die beiden Hauptteile bei a verbunden, der ganze Apparat in ein Stativ gespannt und die seitlichen Oeffnungen der beiden Hähne S_1 und S_2 nach dem mittleren Teil zu gerichtet. Die in die Elektrodenkammern eingegossene Flüssigkeit wurde durch Saugen an dem Stopfen S_1 angebrachten Glasrohr g so weit hochgesaugt, dass sie überall kommunizierte. Das Glasrohr g wurde nun durch einen Stopfen geschlossen, so dass sich die Flüssigkeit in ihrer Lage erhielt. Nachdem auch das Rohr R und und die Elektrodenkammer durch Hahn und Deckel verschlossen waren, wurde der ganze Apparat unter Wasser versenkt, um ihn zu kühlen, da sich die Lösung während des Stromdurchganges ziemlich stark erhitzte. Das Bad wurde immer annähernd auf Zimmertemperatur gehalten.

In den Stromkreis wurde ein Ampèremeter zur ungefähren Messung der Stromstärke und ein Silbervoltameter eingeschaltet. Letzteres bestand aus einer Anode aus Silberblech und einer Kathode aus Platinblech in einer 15 procentigen Silbernitratlösung. Das Silber schied sich auf der Kathode in kleinen festhaftenden Krystallen ab. Es wurden immer Stromstärken von ungefähr $^1/_{10}$ Amp. verwendet und danach die anzuwendende Spannung bemessen. Letztere schwankte je nach den zu untersuchenden Salzen zwischen 10 und 110 Volt. Als Stromquelle diente bis zu 60 Volt eine Akkumulatorenbatterie, bei 110 Volt wurde die Leitung der städtischen Centrale benutzt. Die Dauer der Elektrolyse schwankte zwischen 30—120 Minuten.

Sollte eine Elektrolyse beendet werden, so wurden die beiden Hähne S_1 und S_2 deren seitliche Oeffnungen nach dem mittleren Teil gerichtet waren, herumgedreht und so der Strom unterbrochen. Der Apparat wurde nun aus dem Bade gehoben und abgetrocknet. Nach Abnahme des Hahnes von R wurde die Flüssigkeit aus dem mittleren Teil durch Oeffnen des Hahnes H_2 in ein Gefäss gelassen, dessen Gewicht bekannt war, und gewogen. Die Analyse musste die-

selbe Zusammensetzung ergeben, wie vor der Elektrolyse, wenn der Versuch brauchbar sein sollte.

Der Apparat wurde nun bei a auseinandergenommen, der Ansatz an der Anodenkammer sorgfältig gesäubert und getrocknet und die ganze Anodenkammer mit der in ihr enthaltenen Flüssigkeit gewogen. Das Gewicht der Kammer ohne Flüssigkeit war vor der Elektrolyse festgestellt worden. Um das Gefäss bequem wiegen zu können, war an dem oberen Teil desselben eine Drahtöse angebracht, mittels deren es auf der Wage aufgehängt werden konnte.

Da die Konzentrationsänderungen auf das gleiche Volumen berechnet wurden, wurde auch das spec. Gewicht der Lösung bestimmt, indem 10 ccm der durch den Hahn H_1 abgelassenen Flüssigkeit mit der Pipette herausgenommen und gewogen werden. Die Anodenkammer wurde sorgfältig ausgespült und die gesamte Flüssigkeit analysiert.

Es wurden stets nur Analysen der Anodenlösung zur Bestimmung der Ueberführungszahlen vorgenommen, weil an der Kathode neben der Metallabscheidung fast immer Wasserstoff auftrat, weswegen genaue Analysen äusserst schwer zu machen waren. Es wurde immer der Gehalt der Lösung an dem Metall, welches das Komplexsalz im Neutralteil enthielt, bestimmt.

Die angeführten Versuche sind solche, bei denen die Analyse des neutralen Teils dieselbe Zusammensetzung ergab wie vor der Elektrolyse.

Kaliumkupfersulfat.

Das erste Salz, welches auf seine Komplexität untersucht wurde, war das Kaliumkupfersulfat $K_2SO_4CuSO_4 + 6H_2O$. In der wässrigen Lösung scheint dieses Salz vollständig in seine Komponenten Kaliumsulfat und Kupfersulfat zerfallen zu sein. Die Lösung giebt alle Ionenreaktionen, welche einfache Kupfersalze zeigen, auch die unempfindlichsten.

Indessen war doch zu erwarten, dass wenigstens ein Teil der vorhandenen Cupriionen mit den SO_4 Ionen zu einem anionischen Komplex zusammengetreten sein würde. Die Neigung des Kupfers Ionen zu bilden ist ziemlich gering, wie sich aus seiner Stellung in der Spannungsreihe der Metalle ergiebt. Die Schwäche des Cupriions zeigt sich am deutlichsten in der Hydrolyse der Kupfersalzlösungen; die Lösungen aller Kupfersalze reagieren sauer. Ebenso ist das SO_4 Ion ein ziemlich schwaches Ion, seine Neigung zur Komplexbildung lässt sich aus der Häufigkeit der Bildung sauerer Salze folgern, in welchen es sich durch Addition von H verstärkt.

Auch in reinen $CuSO_4$ Lösungen ist Komplexbildung schon sehr wahrscheinlich, wie aus dem Vergleich der Gefrierpunkte und Leitfähigkeiten [1]) hervorgeht, sowie aus Versuchen von Steele, die demnächst veröffentlicht werden.

Die Komplexbildung wird am stärksten in den konzentrierten Lösungen sein, weil hier schon additionsfähige undissociierte Molekeln vorhanden sind. Beim Verdünnen zerfällt der Komplex wieder mehr oder weniger in seine Bestandteile.

Zur Bestimmung der Komplexbildung im Kaliumkupfersulfat wurde daher eine konzentrierte Lösung angewendet. Dieselbe war aus dem festen Doppelsalz, dessen richtige Zusammensetzung durch eine Kupferbestimmung ermittelt war, hergestellt. Der Salzgehalt der Lösung wurde ebenfalls durch Kupferanalysen ermittelt. Das Kupfer wurde hier, sowie bei allen anderen Analysen durch Elektrolyse aus salpetersaurer Lösung gefällt.

Die Lösung enthielt im Mittel in 10 ccm 0,1849 g Cu, welchem eine Menge von 128,6 g $K_2SO_4CuSO_4 + 6H_2O$ oder 0,291 Mol. im Liter entspricht.

Wie schon erwähnt, ist das Salz selbst in konzentrierter Lösung nicht völlig komplex, sondern zum grossen Teil in seine Bestandteile zerfallen. Beim Stromdurchgange wandert

[1]) Arrhenius, Ztschr. f. phys. Chem. 2. 491.

also nur der kleinere Teil des Kupfers im Komplex zur Anode. Es ist deshalb ein Vergleich der Ueberführungszahl des Cu im Doppelsalz mit der des Kupfers in einer Kupfersulfatlösung derselben Konzentration nötig. Es wurde eine Lösung von Kupfersulfat hergestellt, die ebenfalls 0,291 Mol. $CuSO_4, 5H_2O$ oder 72,94 g im Liter enthielt. Die Analyse ergab im Mittel eine Menge von 0,1854 g Cu in 10 ccm.

Die Elektrolyse der Kupfersalze wurde in einem Apparate vorgenommen, der von dem oben beschriebenen etwas in der Form abwich. Sein mittlerer Teil war horizontal gestellt und die beiden Schenkel der Elektrodenkammern waren gleich lang. Bei einigen Ueberführungsbestimmungen war auch ein Kupfervoltameter nach Oettel[1]) benutzt worden.

Als Elektrode wurde bei der Elektrolyse der Kupfersulfatlösung an der Anodenseite ein Blech aus elektrolytisch niedergeschlagenem Kupfer benutzt, und bei Berechnung der Ueberführungszahlen angenommen, dass sich eine der im Voltameter niedergeschlagenen Metallmenge äquivalente Menge Cu gelöst habe. Als Kathode wurde ein Platinblech angewendet, auf dem sich das Kupfer infolge der grossen Stromdichte schwammig abschied.

Die Analysen ergaben folgende Zahlen:

$CuSO_4$

Spannung	Voltameter g Cu	Dauer	Volum der Anodenlösung.	Gehalt an Cu vor der Elektrol.	Gehalt an Cu nach der Elektrol.	n_{Cu}
110 V.	0.1541	120′	28.49 ccm	0.5281	0.4732	0.35
	0.1718	120′	28.73	0.5326	0.4742	0.34
	0.1660	120′	27.57	0.5112	0.4567	0.33
	0.2097	150′	28.53	0.5290	0.4578	0.34
	g Ag					
	0.5935	120′	28.02	0.5195	0.4627	0.32

Im Mittel ergiebt sich die Ueberführungszahl für Cu zu 0,33.

Die Elektrolyse des Kaliumkupfersulfats derselben Konzentration wurde beiderseits mit Platinelektroden vorge-

[1]) Oettel, Elektrochem. Uebungsaufgaben 1897 S. 5.

nommen, ausgenommen bei dem letzten der angeführten Versuche, bei dem die Anode aus Kupfer bestand. An der Kathode schied sich ein Gemenge von schwammigem Kupfer und Kupferhydroxyd ab.

Die Resultate waren folgende:

Spannung	Voltameter g Cu	Dauer	Volum der Anodenlösung.	Gehalt an Cu vor der Elektrol.	nach der Elektrol.	n Cu
110 V.	0.6244	120′	26.99	0.4998	0.4558	0.069
	0.6047	120′	26.28	0.4861	0.4415	0.073
	g Ag					
	0.4663	30′	29.13	0.5386	0.5285	0.073
	1.0132	60′	28.34	0.5241	0.5053	0.063
	g Cu					
	0.2793	60′	28.50	0.5269	0.5046	0.079

Als Mittel ergiebt sich eine scheinbare Ueberführungszahl für zu 0,071. Bei der Berechnung dieser Ueberführungszahl ist die Annahme gemacht, dass die gesamte Stromleitung dem in der Lösung frei vorhandenen Kupfersulfat zufiele. Der Strom verteilt sich aber, wie schon Hittorf angiebt im Verhältnis der Leitfähigkeiten der in Lösung vorhandenen Salze. Es möge nun die Annahme gemacht werden, das die beiden Salze Kaliumsulfat und Kupfersulfat unverändert nebeneinander in Lösung beständen. Dann würde nach Kohlrausch[1]) dem Kaliumsulfat in der angewendeten Konzentration die spec. Leitfähigkeit $\varkappa = 449 \cdot 10^{-4}$ und dem Kupfersulfat $\varkappa = 171 \cdot 10^{-4}$ zukommen. Daraus ergiebt sich, dass auf das Kupfersulfat nur $\frac{171}{620}$ des Gesamtstromes kommen würde. Die Ueberführungszahl für Cu würde demnach werden:

$$0{,}071 \, \frac{620}{171} = 0{,}25$$

Diese Zahl ist nun aber um etwa 20% kleiner als die für reines Kupfersulfat derselbeu Konzentration gefundene, ein Beweis dafür, dass nicht mehr soviel Kupfer zur Kathode wandert, wie im Kupfersulfat, und man annehmen muss, dass

[1]) Kohlrausch und Holborn, Leitvermögen der Elektrolyte etc.

Cu wandert auch im Neutralteil mit SO_4 verbunden zur Anode.

Es wurde nun auch die Leitfähigkeit der Kaliumkupfersulfatlösung nach der Methode von Kohlrausch mittels Telephons bei 18° gemessen. Es ergab sich eine spec. Leitfähigkeit.

$$\varkappa = 515 \cdot 10^{-4}$$

Nach den aus den Tabellen von Kohlrausch interpolirten Werten ergab sich, wenn die beiden Komponenten Kaliumsulfat und Kupfersulfat neben einander unverändert bestehen würden, eine spec. Leitfähigkeit.

$$171 \cdot 10^{-4} + 449 \cdot 10^{-4} = 620 \cdot 10^{-4}.$$

Die starke Herabdrückung der Leitfähigkeit lässt auf eine Komplexbildung zwischen den beiden Salzen schliessen, da doch Gemische anderer Salze bei dieser Konzentration Leitfähigkeiten geben, die sich bedeutend weniger von der Summe der Leitfähigkeiten der Komponenten unterscheiden.

Es wurden nun auch Ueberführungsbestimmungen mit einer verdünnteren Kaliumkupfersulfatlösung gemacht. Die Lösung, welche aus einem Schuchardtschen Präparat hergestellt war, enthielt im Mittel in 10 ccm 0,1216 g Cu oder 0,191 Mol. Salz im Liter. Die Elektrolyse wurde zwischen Platinelektroden vorgenommen. Es wurden folgende Zahlen gefunden:

Spannung	Voltameter g Ag	Dauer	Volum der Anodenlösung.	Gehalt an Cu vor der Elektrol.	Gehalt an Cu nach der Elektrol.	n_{Cu}
110 V.	1.1025	90′	28.98	0.3523	0.3281	0.075
	0 6989	60′	28.84	0.3508	0.3352	0.076
	1.0713		30.84	0.3750	0.3527	0.071

Als Mittel ergiebt sich für die scheinbare Ueberführungszahl 0,074.

Es wurde nun die Ueberführungszahl berechnet, wie sie sich aus dem Verhältnis der Leitfähigkeiten von Kaliumsulfat und Kupfersulfat ergiebt. Das erstere hat in der angewendeten Konzentration (nach Kohlrausch) eine spec. Leitfähigkeit $\varkappa = 325 \cdot 10^{-4}$ das letztere $\varkappa = 123 \cdot 10^{-4}$, sodass bei der Stromleitung $\frac{123}{448}$ des Stromes auf $CuSO_4$ kommt.

Die Ueberführungzahl für Cu wäre dann

$$0{,}074 \cdot \frac{448}{123} = 0{,}27.$$

Diese Ueberführungszahl ist etwas grösser als die Ueberführungszahl des Cu in der konzentrierteren Lösung. Dieses würde damit übereinstimmen, dass beim Anwachsen der Verdünnung ein Zerfall der komplexen Molekel stattfindet. Durch weiteren Zerfall des Neutralteils werden Cu Ionen gebildet, die dann eine grössere Ueberführungszahl bedingen würden. Ein sicherer Schluss ist indessen daraus nicht zu ziehen weil die Versuchsergebnisse doch nur qualitativer Art sind.

Die Leitfähigkeitsmessung der verdünnten Lösung gab

$$\varkappa = 378 \cdot 10^{-4}$$

während für die Summe der beiden Einzelsalze nach Kohlrausch

$$\varkappa = 448 \cdot 10^{-4}$$

berechnet wurde.

Nach der Abegg-Bodländerschen Theorie besitzen diejenigen Ionen die grösste Neigung zur Komplexbildung, deren Elektroaffinität am geringsten ist. In der Reihe der Halogene Chlor, Brom, Jod ist das Jod derjenige Körper, dessen Ionisierungstendenz am schwächsten ist. Die vom Chlor zum Jod absteigende Neigung Ionen zu bilden, äussert sich am deutlichsten in der Zunahme der Löslichkeit der Silberhalogene in den entspechenden Kaliumsalzen. Die leichte Löslichkeit dieser sonst zu den unlöslichsten Substanzen zählenden Silbersalze in den entsprechenden Kaliumsalzen ist aber nur durch Annahme einer Komplexbildung zu erklären.

Kaliumsilberjodid.

Das erste untersuchte Joddoppelsalz war das Kaliumsilberjodid. Das Salz war zwar schon vorher von Hellwig[1]) untersucht, indessen beschränkte dieser sich auf Bestimmung der Löslichkeit des Jodsilbers im Jodkalium und Darstellung der festen Salze, ohne Überführungsbestimmungen zu machen.

Es wurde zuerst eine Lösung von Jodsilber in Jodkalium untersucht, die an Ag J gesättigt war. Es zeigte sich aber bei der Elektrolyse, dass an der Anode, die aus einem Platinblech bestand, ausser freiem Jod auch Jodsilber sich abschied, eine Erscheinung, die auch wohl zu erwarten war. Bei der Entladung an der Anode zerfiel der Komplex in Neutralteil und Einzelion. Das Einzelion wurde abgeschieden und der Neutralteil ist so wenig löslich, dass er sich bei der geringer werdenden Jodkaliumkonzentration nicht mehr in Lösung halten konnte.

Es wurde nun versucht, ohne Berücksichtigung der Vorgänge an der Anode die Kathodenlösung zu analysieren, aber auch dieses scheiterte daran, dass das Silber sich schwammig auf der Kathode abschied, also nicht gewogen werden konnte und dass bald infolge der Verarmung der Lösung an Ag-Ionen Wasserstoffentwickelung eintrat. Es liess sich nicht genau bestimmen, wieviel Silber an der Kathode entladen war.

Die Schwierigkeiten wurden nun dadurch zu umgehen gesucht, dass eine Lösung hergestellt wurde, die einen Überschuss an Jodkalium enthielt. Es zeigte sich, dass bei der Elektrolyse dieser Lösung an der Anode nur Jod in Freiheit gesetzt wurde, das sich in dem überschüssigen Jodkalium löste. Der Strom riss allerdings von dieser Jodlösung, die sich im tiefen Teil der Anodenkammer angesammelt hatte, etwas in dem langen Schenkel des U-Rohres in die Höhe, indessen wurde die Elektrolyse unterbrochen, ehe es in den mittleren, den neutralen Teil gelangen konnte.

---

[1]) Ztschr. f. anorg. Chem. **25**, 180 (1900).

Die zu untersuchende Lösung wurde so bereitet, dass eine Jodkaliumlösung, die mit frisch gefälltem und ausgewaschenem Jodsilber gesättigt war, mit einem Überschuss von Jodkalium versetzt wurde. Zur Analyse der Lösung wurde das Silber hier sowie bei allen übrigen Bestimmungen aus der mit Cyankalium versetzten Lösung elektrolytisch ausgefällt. Aus der in 10 ccm gefundenen Silbermenge wurde der Gehalt an Jodsilber berechnet. Zur Bestimmung der Jodkaliumkonzentration wurden 10 ccm bei 120° im Trockenschrank eingedampft und der Jodkaliumgehalt aus der so gefundenen Menge Doppelsalz durch Abzug der berechneten Menge Jodsilber bestimmt. Die Lösung enthielt in 10 ccm 0,0842 g Ag oder 0,1831 gr Ag J = 0,078 Mol. Ag J und 3,253 gr K J = 1,96 Mol. K J.

Die Elektrolyse des Salzes wurde zwischen Platinelektroden vorgenommen. Es ergab sich die Notwendigkeit, die Anodenkammer nach der Elektrolyse zur Entfernung aller zu untersuchenden Lösung mit Jodkalium auszuwaschen, da beim Verdünnen mit Wasser Jodsilber ausgefällt wurde.

Die Versuche ergaben folgende Resultate:

Spannung	Voltameter g Ag	Dauer	Volum der Anodenlösung.	Gehalt vor der Elektrol.	an Ag nach der Elektrol.	an der Anode zugew. g Ag
24 V	0.2412	30′	28.96	0.2438	0.2506	0.0068
10 V	0.1793	60′	29.03	0.2444	0.2488	0.0044
30 V	0.5379	100′	28.41	0.2392	0.2475	0.0083
30 V	0.5523	100′	29.96	0.2522	0.2602	0·0080

Diese Zahlen, die stets eine Zunahme und niemals eine Abnahme der Konzentration des Silbers an der Anode zeigen beweisen, dass das Silber stets zur Anode gewandert sein muss, d. h. Ag J muss sich als Neutralteil mit dem Einzelion J verbunden haben. Eine genaue Bestimmung der Über-

führungszahl lässt sich aus den gefundenen Zahlen nicht machen, denn die überführten Mengen Silber sind so gering, dass die Versuchsfehler bei der Berechnung zu sehr ins Gewicht fallen würden. Auch ist der Überschuss an Jodkalium gegenüber dem komplexen Salz zu gross, dessen Formel in wässeriger Lösung man nach Hellwig[1]) noch nicht einmal hat genau feststellen können. Er giebt an, dass z. B. 1,937 Mol. KJ 0,198 Mol. Ag J lösen und macht die Annahme, dass mehrere Salze nebeneinander in Lösung vorhanden sind, deren Zusammensetzung sich nicht mit Sicherheit ermitteln lässt.

Es wurde hier eine Lösung untersucht, die auf 1,96 Mol. K I 0,078 Mol. Ag J enthielt. Bei der grossen Tendenz des Jodsilbers Komplexe zu bilden, könnte das komplexe Anion mit weiteren Jodionen zu einer mehrbasischen komplexen Säure zusammengetreten sein.

Die zur Überführungsbestimmung benutzte Lösung des Jodsilbers in Jodkalium hatte eine spec. Leitfähigkeit

$$\varkappa = 1927 \cdot 10^{-4}$$

Nach den Tabellen von Kohlrausch wurde dieselbe für reines KJ derselben Konzentration zu

$$\varkappa = 1959 \cdot 10^{-4}$$

berechnet.

Die geringe Herabminderung der Leitfähigkeit weist darauf hin, dass der Komplex annähernd so schnell wandert wie das Jodion.

Kaliumquecksilberjodid.

In viel erheblicherem Masse als das Silberjodid ist das Mercurijodid in Jodkalium löslich. Dieses deutet auf eine grössere Neigung des Quecksilbers zur Komplexbildung

---

[1]) l. c.

hin, auf die sich auch schon aus der geringeren Zersetzungsspannung des Quecksilbers gegenüber dem Silber schliessen lässt. Die Silberhalogene lassen in wässriger Lösung eine ziemlich weit gehende Dissociation erkennen, bei den Quecksilberhalogenen ist eine Ionenbildung kaum noch nachzuweisen.

Es wurde zunächst eine mit Jodquecksiber gesättigte Jodkaliumlösung untersucht.

Bei der Elektrolyse dieser Lösung zeigt sich wie beim Kaliumsilberjodid, dass das Quecksilberjodid an der Anode ausfiel. Est musste deshalb wieder ein Ueberschuss an Jodkalium angewendet werden. Das Quecksilberjodid wurde durch Fällung mit Jodkalium aus einer Sublimatlösung dargestellt, ausgewaschen und in überschüssigem Jodkalium gelöst.

Der Quecksibergehalt wurde bei allen Analysen elektroanalytisch aus cyankalischer Lösung bestimmt. Um den Jodkaliumgehalt festzustellen, wurde erst versucht die Lösung einzudampfen und im Trockenschrank bis zu konstantem Gewicht zu trocknen. Das Quecksilberjodid verflüchtigte sich aber schon bei 110°. Es wurde deshalb das Quecksilber mit chemisch reinem Zink ausgefällt und das Jod als Jodsilber nach Fällung mit Silbernitrat gewogen. Das Quecksilber musste vorher ausgefällt werden, weil in der quecksilberhaltigen Lösung durch Silbernitrat ein Gemisch von Jodsilber und Jodquecksilber ausfiel. Aus der gefundenen Menge Quecksilber und Jod wurde der Gehalt der Lösung an HgJ_2 und KJ berechnet.

10 ccm der Lösung enthielten: 0,4298 g Hg und 1,298 g KJ. Im Liter waren also 0,214 Mol. HgJ_2 in 0,782 Mol KJ gelöst.

Die Ueberführungsbestimmungen wurden wieder zwischen Platinelektroden vorgenommen. Bei der Elektrolyse schied sich an der Kathode ausser dem Quecksilber Wasserstoff ab.

Die Anodenlösung wurde in ihrem unteren Teile wieder durch ausgeschiedenes Jod dunkelbraun gefärbt. Der Strom riss auch hier einen geringen Teil der dunkelgefärbten Lö-

sung mit in die Höhe, doch wurde die Elektrolyse unterbrochen, ehe etwas von der Anodenlösung in den neutralen Teil gelangen konnte.

Aus den Analysen ergeben sich folgende Zahlen:

Spannung	Voltameter g Ag	Dauer	Volum der Anodenlösung.	Gehalt vor der Elektrol.	an Hg nach der Elektrol.	an der Anode zugew. g Hg
110 V.	0.3800	50′	29 63	1.2733	1.3555	0.0822
	0.3591	45′	29.27	1.2582	1.3519	0.0937
	0.3902	45′	28.49	1.2247	1.3060	0.0813
	0.3670	40′	30.67	1.3184	1.4162	0.0978
	0.5057	60′	30.72	1.3203	1.4387	0.1184

Es zeigt sich in jedem Versuche ein beträchtlicher Zuwachs an Quecksilber an der Anode.

Die Lösung hatte eine Leitfähigkeit

$$\varkappa = 710 \cdot 10^{-4}$$

für das reine Jodkalium berechnet sich dieselbe zu $815 \cdot 10^{-4}$

Machte man die Annahme, dass das in Lösung befindliche Jodquecksilberkalium die Formel K_2HgJ_4 habe und zog man von der gefundenen Leitfähigkeit die Leitfähigkeit des überschüssigen Jodkaliums ab, so musste sich die Leitfähigkeit des Komplexsalzes ergeben. Berechnet man nach dem Satz, dass sich der Strom im Verhältnis der Leitfähigkeiten der in der Lösung vorhandenen Salze verteilt, die Ueberführungszahl aus den oben angegebenen Analysen, so zeigt sich, dass dieselbe für das komplexe Anion bedeutend grösser ist, als für das Anion des reinen Jodkaliums, d. h. das komplexe Anion müsste schneller wandern als das einfache Jodion. Auch für komplizierter zusammengesetzte Anionen etwa HgJ_5''' bleibt der Wert der Ueberführungszahl für den Komplex grösser, als für das Einzelion. Es scheint eine Beeinflussung des überschüssigen starken Elektrolyten, des Jodkaliums vorzuliegen, deren Wert nicht bestimmt

werden konnte. Es wurde deshalb von einer Berechnung der Ueberführungszahl Abstand genommen.

Ein noch schwächeres Ion, als das Jod ist das Cyan. Für die geringe Ionisierungstendenz desselben sprechen die sehr geringe Löslichkeit der Schwermetallcyanide, die Nichtdissociation der Quecksilberverbindungen und die Hydrolyse des Kaliumcyanids. Das Bestreben der Cyanide sich miteinander zu komplexen Salzen zu vereinigen wird daher ausserordentlich gross sein. Ein Beweis dafür bietet sich in der grossen Löslichkeit der Cyanide der Schwermetalle in Cyankaliumlösungen. Wie stark bei einigen dieser Salze die Komplexbildung ist, zeigt die Aufhebung einiger Ionenreaktionen, die die Ionen des im Komplex befindlichen Metalls in freiem Zustande geben. Die beiden einfachen Salze sind in der Lösung in analytisch nachweisbaren Mengen nicht vorhanden. Die hervorstechensten Vertreter dieser Salze sind die Doppelcyanide des Eisens, die zuerst quantitativ von Hittorf untersucht wurden, wodurch wohl die Veranlassung zum Studium und zum Ausbau der Theorie der Doppelverbindungen gegeben wurde.

Kaliumquecksilbercyanid.

Als erste von den Cyandoppelverbindungen wurde das Quecksilbercyankalium untersucht. Das Quecksilbercyanid selbst, obgleich im Wasser ziemlich löslich, ist doch so wenig ionisiert, dass eine Dissociation durch Leitfähigkeit und Gefrierpunkterniedrigung nicht mehr nachweisbar ist; es wird deshalb auch leicht in eine komplexe Verbindung als Neutralteil eintreten.

Das zur Untersuchung verwendete Salz war ein Kahlbaumsches Präparat $K_2Hg(CN)_4$.

Es wurde bis zur Sättigung in Wasser aufgelöst. Der Quecksilbergehalt der Lösung wurde in der cyankalischen Lösung auf elekroanalytischem Wege festgestellt. Die Lösung enthielt in 10 ccm 1,6230 g Hg oder 0,810 Mol $K_2Hg(CN)_4$ im Liter.

Bei der Elektrolyse wurde zuerst versucht mit einer Platinelektrode zu arbeiten. Als eine starke Paracyanbildung an der Anode auftrat, wurde eine Quecksilberanode angewendet, aber auch diese erwies sich als unbrauchbar; es trat ebenfalls Paracyanbildung auf. Das Quecksilber wurde also, wie sich auch aus den Analysen ergab, nicht quantitativ gelöst. Es wurde nun eine Anode aus Silberdraht angewendet und die Annahme gemacht, dass, da keine Paracyanbildung und keine Gasentwickelung bemerkbar war, sich dieselbe Silbermenge aufgelöst hatte, wie im Voltameter niedergeschlagen wurde. Quecksilber und Silber wurden zusammen ausgefällt. Eine Trennung auf elektroanalytischem Wege lässt sich bei den naheliegenden Zersetzungsspannungen nicht erreichen. Bei der Elektroanalyse wurde nicht die gesamte Anodenlösung analysiert, sondern nur 10 ccm. Die Gesamtanodenlösung enthielt über 4 g Quecksilber, und solche Mengen lassen sich quantitativ schwer verarbeiten. Aus der in 10 ccm gefundenen Quecksilbermenge wurde dann der Gesamtgehalt der Lösung an Quecksilber berechnet.

Die erhaltenen Zahlen sind folgende:

Spannung	Voltameter g Ag	Dauer	Volum der Anodenlösung.	Gehalt an Hg vor der Elektrol.	Gehalt an Hg nach der Elektrol.	$^{n}Hg(CN)_4$
50 V.	0.5061	75′	25.55	4.1462	4.3120	0.35
	0.7242	120′	25.84	4.1933	4.4160	0.33
	0.5518	90′	23.66	3.8400	4.0150	0.34
	0.4654	90′	24.30	3.9433	4.0918	0.34

Die Ueberführungszahl für das Anion $Hg(CN)_4$ ist also im Mittel 0,34.

Die Leitfähigkeitsmessung ergab

$$\varkappa = 1226 \cdot 10^{-4}$$

für KCN derselben Konzentration beträgt dieselbe nach Kohlrausch

$$\varkappa = 1590 \cdot 10^{-4}$$

Kaliumzinkcyanid.

Bei der Elektrolyse des Zinkcyankaliums, das nun untersucht wurde, zeigte sich, wenn das reine Doppelsalz untersucht wurde, wieder eine Abscheidung von Zinkcyanid an der Anode. Das abgeschiedene Cyanzink haftete so fest auf der Elektrode, dass bald eine Stromunterbrechung eintrat. Es musste deshalb wieder mit einem Ueberschuss von Cyankalium gearbeitet werden. Ein von Kahlbaum bezogenes Kaliumzinkcyanidpräparat wurde in Wasser gelöst und mit einem Ueberschuss von Cyankalium versetzt. Der Zinkgehalt wurde elektroanalytisch aus der cyankalischen Lösung bestimmt. Die Lösung enthielt im Mittel in 10 ccm 0,1838 g Zn oder 0,281 Mol $K_2 Zn (CN)_4$ im Liter. Der Cyankaliumgehalt wurde bestimmt, indem 10 ccm der Lösung im Trockenschrank bei 120° eingedampft wurden und von der gefundenen Menge Salz die aus dem Zink berechnete Menge Kaliumzinkcyanid abgezogen wurde. Die Analysen ergaben im Mittel 0,5254 g überschüssiges KCN in 10 ccm oder 0,806 Mol im Liter.

Als Anode wurde bei der Elektrolyse ein Platinblech benutzt; allerdings trat dabei eine starke Paracyanbildung auf, welche die Lösung um die Anode dunkelbraun färbte. Eine Zinkanode zu verwenden war nicht angängig, da sich Zn auch ohne Strom in Cyankalium löst. Auch wurde versucht eine Silberanode anzuwenden. Das Zn schied sich aber aus der Lösung, aus der das Silber mit Salzsäure gefällt war, bei der Elektroanalyse sehr schlecht ab, sodass von einer Verwendung einer Silberanode abgesehen wurde.

Die erhaltenen Zahlen sind:

Spannung	Voltameter g Ag	Dauer	Volum der Anodenlösung.	Gehalt an Zn vor der Elektrol.	Gehalt an Zn nach der Elektrol.	an der Anode zugew.. g ZN
60 V.	0.4289	60′	25.05	0.4604	0.4877	0.0273
	0.4196	60′	26.31	0.4836	0.5125	0.0289
	0.3873	60′	24.02	0.4416	0.4640	0.0224

Auch hier ist wegen des Ueberschusses an Cyankalium eine Berechnung der Ueberführungszahl nicht möglich, die komplexe Natur des Salzes geht aber deutlich aus der jedesmaligen Erhöhung der Zinkkonzentration an der Anode hervor.

Die spec. Leitfähigkeit der Lösung betrug

$$\varkappa = 1125.10^{-4}$$

Für das reine Doppelsalz $K_2Zn(CN)_4$ beträgt sie in der angewendeten Konzentration

$$\varkappa = 537.10^{-4}$$

Auch hier findet eine Erniedrigung der Leitfähigkeit gegenüber reinem Cyankalium statt, dessen Leitvermögen zu $\varkappa = 580.10^{-4}$ berechnet wurde.

Kaliumcadmiumcyanid.

Das dem Zink so nahe verwandte Cadmium bildet gleichfalls mit Cyankalium ein komplexes Salz, das auch in der analytischen Chemie eine gewisse Rolle spielt.

Die Lösung des Doppelsalzes wurde hergestellt, indem Kahlbaumsche Präparate von Cadmiumcyanid und reinem Kaliumcyanid abgewogen wurden im Verhältnis von $Cd(CN)_2$ zu $2KCN$ und solange Wasser zugegeben wurde, bis die gesamte Substanz in Lösung gegangen war, so dass eine konzentrierte Lösung des Komplexsalzes erhalten wurde. Zur Analyse der Lösung wurde das Cadmium aus der cyankalischen Lösung elektrolytisch ausgefällt. Die Lösung enthielt in 10 ccm 0,8655 g Cd oder im Liter 0,772 Mol $Cd(CN)_2 2KCN$.

Als Anode wurde bei der Elektrolyse eine Platinelektrode verwendet, es fand nur eine sehr geringe Paracyanbildung statt, die sich in einer schwachen Gelbfärbung der Lösung in der Nähe der Elektrode äusserte.

Es war zuerst versucht worden eine Silberanode zu benutzen, es schied sich aber an der Anode ein Niederschlag

ab, der auf seine Natur nicht untersucht wurde. An der Kathode wurde Cd und H entladen.

Bei der Analyse wurden nur 10 ccm der Gesamtanodenlösung analysiert, da der Cadmiumgehalt zu gross war, und sich das Cd infolgedessen zuletzt schwammig abschied. Aus der in 10 ccm gefundenen Cadmiummenge wurde der Gehalt der gesamten Anodenlösung berechnet. Nur in dem ersten der angeführten Versuche wurde die ganze Anodenlösung analysiert, das Cd hatte sich hier trotz der grossen Menge glatt abgeschieden.

Die Resultate sind folgende:

Spannung	Voltameter g Ag	Dauer	Volum der Anodenlösung.	Gehalt an Cd vor der Elektrol.	Gehalt an Cd nach der Elektrol.	$^n Cd(CN)_4$
60 V.	0.4607	60′	27.41	2.3739	2.4515	0.32
	0.4664	60′	28.59	2.4746	2.5418	0.28
	0.4310	60′	27.02	2.3385	2.4047	0.29
	0.4276	60′	27.62	2.3903	2.4554	0.29
[1]	0.3976		28.24	2.4444	2.5091	0.31

Die Ueberführungszahl für des Anion $Cd(CN)_4$ beträgt danach im Mittel 0,29.

Das Doppelsalz hatte eine Leitfähigkeit $\varkappa = 1183.10^{-4}$

Hittorf fand die Ueberführungszahl des reinen Cyankaliums zu ungefähr 0,46. Die Ueberführungszahlen für das Kaliumquecksilbercyanid und das Kaliumcadmiumcyanid zeigen im Vergleich mit dieser Zahl eine bedeutende Herabminderung der Wanderungsgeschwindigkeit des komplexen Anions.

Während bei der Einwirkung von Säuren auf Cyankalium sofort eine heftige Gasentwickelung auftritt, zeigen die untersuchten Doppelcyanide eine nur ganz schwache Entwickelung von Gasblasen, die erst beim Erwärmen etwas kräftiger wird, ein Beweis, dass nur wenig freie Cyanionen vorhanden und die meisten im Komplex gebunden sind.

[1] Bei dem letzten Versuche war infolge des kalten Bades (12°) etwas Salz im Ueberführungsapparat auskrystallisiert.

Die letzten Untersuchungen galten den Doppeloxalaten des Eisens.

Kaliumferrooxalat.

Dieses Salz unterscheidet sich schon durch seine Farbe von den einfachen Ferrosalzen. Während die letzteren grün gefärbte Lösungen geben, zeigt das Kaliumferrooxalat eine dunkelrote Farbe.

Das Salz war durch Auflösen von frisch gefälltem Ferrooxalat in konzentrierter heisser Kaliumoxalatlösung hergestellt worden. Bei der Elektrolyse schied sich an der Anode Ferrooxalat ab, die Lösung wurde deshalb an der Anode mit Kaliumoxalatlösung überschichtet. Eine genaue Bestimmung der Ueberführungszahl war nicht möglich, da bei dem ausserordentlichen Oxydationsbestreben des Salzes sich bald ein Teil in das Ferrisalz umwandelte, das dann auskrystallisierte.

Es zeigte sich bei der Elektrolyse doch stets eine, wenn auch geringe Zunahme an Fe an der Anode. Eine allerdings schwache Komplexbildung darf dadurch als erwiesen betrachtet werden.

Kaliumferrioxalat.

Das Kaliumferrioxalat weist ebenfalls durch sein Aeusseres auf eine Komplexbildung hin. Während die einfachen Ferrisalze eine braune Lösung geben, hat das Kaliumferrioxalat in festem, wie in gelöstem Zustande eine smaragdgrüne Farbe. Auch das für Ferrisalze so äusserst empfindliche Reagenz, das Rhodankalium, bringt im Moment des Zusammengiessens der Lösungen keine Rotfärbung hervor. Die rote Farbe tritt erst einige Zeit später auf und ist dann auch immer noch sehr schwach und tritt völlig gegen die grüne Färbung der Lösung zurück.

Theoretische Betrachtungen lassen eine grössere Tendenz des Ferrisalzes zur Komplexbildung erwarten, als sie das

Ferrosalz zeigt. Ein mit mehr Ladungen versehenes Molekül ist eher geneigt dieselben abzugeben und in den undissocierten Zustand überzugehen, als ein solches mit weniger Ladungen. Die Ionisierungstendenz der mehrwertigen Ionen ist deshalb auch geringer als die der Ionen derselben Art mit weniger Valenzen.

Auf die Komplexität des Kaliumferrioxalats hat schon Rosenheim[1]) durch Messung der Leitfähigkeiten in verdünnten Lösungen geschlossen.

Es wurde eine konzentrierte Lösung eines Schuchardtschen Präparates untersucht. Die Analyse des Eisens geschah auf elektroanalytischem Wege in der Oxalatlösung. Im Mittel enthielt die Lösung in 10 ccm 0,1145 g Fe oder 0,204 Mol. $K_6Fe_2(C_2O_4)_6 + 6H_2O$ im Liter.

Bei den Ueberführungsbestimmungen wurden Elektroden aus Platin verwendet.

Die erhaltenen Zahlen sind:

Spannung	Voltameter g Ag	Dauer	Volum der Anodenlösung.	Gehalt an Fe vor der Elektrol.	Gehalt an Fe nach der Elektrol.	$n_{Fe_2(C_2O_4)_6}$
110 V.	0.5109	120′	26.19	0.2999	0.3357	0.41
	0.3745	90′	26.88	0.3078	0.3354	0.43
	0.3774	90′	26.31	0.3013	0.3287	0.42
	0.4105	90′	26.91	0.3081	0.3389	0.43
	0.4105	90′	25.40	0.2908	0.3230	0.45

Die Ueberführungszahl für das Anion $Fe_2(C_2O_4)_6$ beträgt demnach im Mittel 0,43

Hittorf fand die Ueberführungszahl für reines Kaliumoxalat zu 0.44. Es würde sich hier nur eine geringe Herabsetzung der Wanderungsgeschwindigkeit ergeben.

Das Salz hatte in der untersuchten Konzentration eine Leitfähigkeit

$$\varkappa = 379.10^{-4}$$

[1]) Ztschr. f. anorg. Chem. **11**. 240.

Kaliumoxalat derselben Konzentration hatte nach Kohlrausch eine solche von

$$\varkappa = 480.10^{-4}$$

Die Ueberführungsbestimmungen zeigen, dass in den Salzen:

Kaliumkupfersulfat, Kaliumsilberjodid, Kaliumquecksilberjodid Kaliumquecksilbercyanid, Kaliumzinkcyanid, Kaliumcadmiumcyanid, Kaliumferrooxalat und Kaliumferrioxalat

das edlere Metall zur Anode wandert; es ist also in allen diesen Salzen ein Bestandteil eines anionischen Komplexes.

Die Verminderung der Leitfähigkeit lässt gleichfalls auf Komplexbildung schliessen, denn das Leitvermögen von Salzgemischen, deren Komponenten unverändert neben einander bestehen, setzt sich nahezu additiv aus den Leitfähigkeiten der einzelnen Salze zusammen.

Lebenslauf.

Ich, Emil Rieger, evangelischer Konfession, wurde am 25. Juni 1876 zu Reichenstein in Schlesien als Sohn des Kaufmanns Fritz Rieger geboren. Ich besuchte in Breslau die Privatschule von Dr. K. Mittelhaus und von Ostern 1888 ab das Realgymnasium am Zwinger ebendaselbst, das ich Ostern 1895 mit dem Zeugnis der Reife verliess. Michaelis 1895 widmete ich mich dem Studium der Chemie an den Universitäten zu Berlin und zu Breslau. Am 12. Dezember 1899 bestand ich das Verbandsexamen und am 24. Juli 1901 das Examen rigorosum.

Während meiner Studienzeit besuchte ich die Vorlesungen und Uebungen folgender Herren Professoren und Docenten:

Abegg, Ahrens, Bose, Dilthey, Ebbinghaus, Fischer, Gabriel, Hintze, Heydweiller, Küster, Ladenburg, O. E. Meyer, Milch, Rosenheim, Schmoller, Warburg.

Ihnen allen sage ich meinen besten Dank.

Thesen.

I. Die Annahme, dass die Zersetzung des Ammoniumnitrits eine Ionenreaktion sei, steht mit der Erfahrung ebenso gut im Einklang, wie die, dass die undissociierten Molekeln sich zersetzen.

II. Der Arsenolamprit ist als besondere Modifikation des Arsens zu betrachten.

III. Eine befriedigende Erklärung der Gravitation durch Nahewirkung ist noch nicht erbracht worden.